

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-167811

(43)Date of publication of application : 14.06.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/038

G03F 7/004

G03F 7/028

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 04-340981

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD

(22)Date of filing : 30.11.1992

(72)Inventor : MURATA MAKOTO
SUZUKI MASAMUTSU
KOBAYASHI YASUTAKA
TSUJI AKIRA**(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION****(57)Abstract:****PURPOSE:** To provide a radiation sensitive resin compsn. useful as a resist excellent in resolution, pattern shape, its stability and developability.**CONSTITUTION:** This radiation sensitive resin compsn. contains a radiation sensitive acid generating agent, a resin obtd. by protecting part of functional groups having affinity for alkali in an alkali-soluble resin with acid dissociable groups and a compd. obtd. by substituting an alkoxyalkyl group, a cyclic ether group, a vinyloxyalkyl group or a t-alkoxycarbonylalkyl group for the hydrogen atom of a hydroxyl group in a low molecular phenolic compd.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 16.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3203842

[Date of registration] 29.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-167811

(43) 公開日 平成6年(1994)6月14日

| | | | | |
|----------------------------|------|---------|------------|-----------------------|
| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G03F 7/038 | 505 | | | |
| 7/004 | 503 | | | |
| 7/028 | | | | |
| 7/039 | 501 | | | |
| | | 7352-4M | H01L 21/30 | 301 R |
| | | | 審査請求 未請求 | 請求項の数 1 (全11頁) 最終頁に続く |

| | | | |
|-----------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平4-340981 | (71) 出願人 | 000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号 |
| (22) 出願日 | 平成4年(1992)11月30日 | (72) 発明者 | 村田 誠 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 鈴木 正睦 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 小林 泰隆 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 福沢 俊明 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 解像度、パターン形状とその安定性、現像性等に優れたレジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【構成】 (イ) 感放射線性酸発生剤、(ロ) アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性官能基の一部を酸解離性基で保護した樹脂および(ハ) 低分子フェノール性化合物中の水酸基の水素原子を、アルコキシアルキル基、環式エーテル基、ビニルオキシアルキル基またはt-アルコキシカルボニルアルキル基で置換した化合物を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (イ) 感放射線性酸発生剤、(ロ) アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性官能基の一部を酸解離性基で保護した樹脂および (ハ) 低分子フェノール性化合物中の水酸基の水素原子を、アルコキシアルキル基、環式エーテル基、ビニルオキシアルキル基または α -アルコキシカルボニルアルキル基で置換した化合物を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、特にエキシマレーザー等の遠紫外線を含む各種放射線を用いる超微細加工に有用なレジストとして好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細加工を再現性よく行なうことができる技術が必要とされている。そのため、微細加工に用いられるレジストにおいても $0.5\mu\text{m}$ 以下のパターンを精度良く形成することが必要であるが、従来の可視光線（波長 $700\sim 400\text{nm}$ ）または近紫外線（波長 $400\sim 300\text{nm}$ ）を用いる方法では、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細パターンを高精度に形成することは極めて困難である。そこで、より短波長（波長 300nm 以下）の放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、水銀灯の輝線スペクトル（波長 254nm ）、KrFエキシマレーザー（波長 248nm ）等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を挙げることができるが、これらのうち特にエキシマレーザーを使用するリソグラフィが、その高出力、高効率特性等の理由から、微細加工の“切り札”として注目されている。このため、リソグラフィに用いられるレジストに関しても、エキシマレーザーにより、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細パターンを高感度で優れたパターン形状に解像できるとともに、現像性、接着性、耐熱性等にも優れたレジストが必要とされ、しかも、加工サイズの微細化に伴って、エッチング工程のドライ化が進んでおり、レジストの耐ドライエッチング性が、重要な要件となっている。しかしながら、従来の通常のレジストでは、これらの要件が十分達成されるとは必ずしも言えなかった。一方、エキシマレーザー等の遠紫外線に適したレジストとして、「化学増幅型レジスト」が注目を集めている。このレジストは、放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する感放射線性酸発生剤と、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性官能基の一部を酸解離性基で保護した樹脂とを使用し、感放射線性酸発生剤から発生した酸

の触媒作用により、レジストの感度を向上させるものである。この場合のアルカリ可溶性樹脂としては、通常、ノボラック樹脂やヒドロキシスチレン系樹脂等のフェノール性水酸基を含有する樹脂、あるいは（メタ）アクリル酸系樹脂、ビニル安息香酸系樹脂等のカルボキシル基を含有する樹脂が主に使用され、これらの樹脂中のフェノール性水酸基あるいはカルボキシル基を保護する酸解離性基として、例えば α -ブチル基あるいは α -ブトキシカルボニル基（特開昭59-45439号公報参照）、シリル基（特開昭60-52845号公報参照）、アセタール基（特開平2-25850号公報参照）のほか、テトラヒドロピラニル基（第36回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、1989年、1p-k-7参照）等が提案されている。これらの化学増幅型レジストにおいては、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性官能基を酸解離性基で保護する割合（保護率）が、解像度、パターン形状等のレジスト性能に大きな影響を与えることが知られている。そして、前記保護率が高い程、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ親和性が低下し、非露光部の残膜率が高くなる反面、露光部においては、酸解離性基の解離による体積収縮が大きくなり、パターン形状が不良となり易く、また、レジストパターン上部に、底状の張出しができてT字状になるという、パターン形状の異常も起こり易くなる。そこで、これらの問題を解決するためには、保護率を下げるのが有効であるが、そうすると非露光部における残膜率が低下し、解像度が悪くなるという、二律背反の関係にあり、化学増幅型レジストにおいては、解像度、パターン形状等の諸性能をバランスよく改善することが困難である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性官能基の一部を酸解離性基で保護した樹脂を使用する化学増幅型レジストにおいて、解像度、パターン形状とその安定性、現像性等に優れた感放射線性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(イ) 感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤」という。）、(ロ) アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性官能基の一部を酸解離性基で保護した樹脂（以下、「酸解離性基含有樹脂」という。）および (ハ) 低分子フェノール性化合物中の水酸基の水素原子を、アルコキシアルキル基、環式エーテル基、ビニルオキシアルキル基または α -アルコキシカルボニルアルキル基で置換した化合物（以下、「溶解抑止剤」という。）を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、を要旨とする。

【0005】 以下、本発明を詳細に説明するが、これにより、本発明の目的、構成および効果が明確になるであろう。

10

20

30

40

50

【0006】酸発生剤

酸発生剤は、露光により酸を発生する化合物であり、その例としては、特開昭60-115932号公報、特開昭60-37549号公報、特開昭60-52845号公報、特開昭63-292128号公報、特開平1-293339号公報等の開示されている①オニウム塩、②ハロゲン含有化合物、③ジアゾケトン化合物、④スルホン化合物、⑤スルホン酸化合物等を挙げることができる。酸発生剤の具体例としては、下記に示すものが挙げられる。

【0007】①オニウム塩

ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等。好ましいオニウム塩は、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、(ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート等である。

【0008】②ハロゲン含有化合物

ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等。好ましいハロゲン含有化合物は、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等である。

【0009】③ジアゾケトン化合物

1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノ化合物、ジアゾナフトキノ化合物等。好ましいジアゾケトン化合物は、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル等である。

【0010】④スルホン化合物

β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホン等。好ましいスルホン化合物は、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等である。

【0011】⑤スルホン酸化合物

アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホナート等。好ましいスルホン酸化合物は、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリストリフレート、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート等である。

【0012】これらの酸発生剤は、単独でまたは2種以

上を混合して使用される。酸発生剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂100重量部当たり、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部である。

【0013】酸解離性基含有樹脂

酸解離性基含有樹脂は、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性官能基の一部を、酸の存在下で解離しうる1種以上の酸解離性基で保護した樹脂である。このようなアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ水溶液からなるアルカリ現像液に可溶性樹脂、即ちアルカリ水溶液と親和性を示す官能基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基等の1種以上の酸性官能基を有する樹脂であればよい。

好ましいアルカリ可溶性樹脂は、ヒドロキシスチレン、ビニル安息香酸、スチリル酢酸、スチリルオキシ酢酸、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の酸性官能基含有単量体からなる単位を有するビニル系樹脂や、ノボラック樹脂等の縮合系樹脂を挙げることができる。

【0014】アルカリ可溶性樹脂がビニル系樹脂である場合、前記酸性官能基含有単量体からなる単位以外の単量体単位を有することができる。このような単量体単位としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、ビニル- ϵ -カプロラクタム、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール等の重合性二重結合を有する単量体からなる単位が挙げられる。

【0015】ビニル系樹脂からなるアルカリ可溶性樹脂は、所要の単量体あるいは単量体混合物を、単量体および反応媒質の種類に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合形態で、重合あるいは共重合することにより製造することができる。

【0016】また、アルカリ可溶性樹脂が縮合系樹脂である場合、ノボラック樹脂単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ可溶性である限りでは、他の縮合単位をさらに含有することもできる。このような縮合系樹脂は、1種以上のフェノール類と1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の縮合単位を形成しうる重縮合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中あるいは水と親水性溶媒との混合媒質中で、重縮合あるいは共重縮合することにより製造することができる。この場合に使用されるフェノール類としては、例えばo-クレゾール、p-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、

3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、また、アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を挙げることができる。

【0017】前記アルカリ可溶性樹脂のうち、好ましい樹脂は、ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリスチリル酢酸、ポリスチリルオキシ酢酸、ノボラック樹脂等である。

【0018】酸解離性基含有樹脂における酸解離性基としては、置換アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、飽和環式基等を挙げることができる。

【0019】置換アルキル基としては、例えばメトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ビニルオキシメチル基、ビニルチオメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、トリフェニルメチル基、ジフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ピペロニル基、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-ビニルオキシエチル基、1-ビニルチオエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基、2-ビニルオキシエチル基、2-ビニルチオエチル基等を挙げることができる。

【0020】シリル基としては、例えばトリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジt-ブチルシリル基、トリt-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。

【0021】ゲルミル基としては、例えばトリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチルジイソプロピルゲルミル基、ト

リイソプロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジt-ブチルゲルミル基、トリt-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。

【0022】アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0023】アシル基としては、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウリロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンシルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

【0024】飽和環式基としては、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-プロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、S, S-ジオキシド基、2-1, 3-ジオキサニル基、2-1, 3-ジチオキサニル基、ベンゾ-2-1, 3-ジオキサニル基、ベンゾ-2-1, 3-ジチオキサニル基等を挙げることができる。

【0025】これらの酸解離性基のうち、好ましい基は、ベンジル基、t-ブチル基、2-ビニルオキシエチル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基等である。

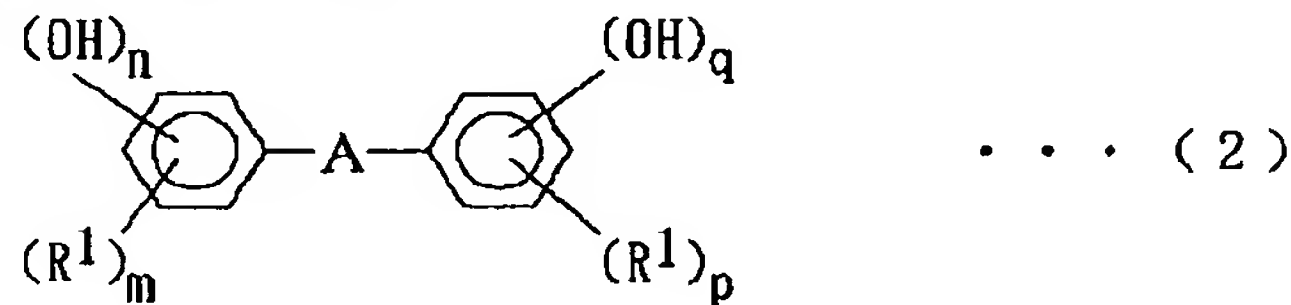
【0026】アルカリ可溶性樹脂に対する酸解離性基の導入率(酸解離性基含有樹脂中のアルカリ親和性官能基と酸解離性基との合計に対する酸解離性基の割合)は、好ましくは3~40%、さらに好ましくは5~20%である。

【0027】酸解離性基含有樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフ法で測定したポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、好ましくは1,000~150,000、さらに好ましくは3,000~100,000である。

【0028】本発明においては、酸解離性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。ここで、2種以上の酸解離性基含有樹脂を使用する際には、予め製造した酸解離性基含有樹脂を2種以上混合してもよく、また、2種以上のアルカリ可溶性樹脂に対して1種の酸解離性基を導入しても、あるいは1種または2種以上のアルカリ可溶性樹脂に対して2種以上の酸解離性基を導入してもよい。

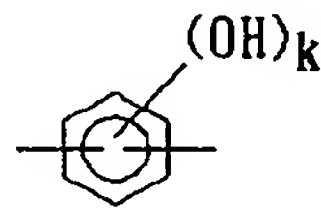
【0029】溶解抑止剤

溶解抑止剤は、低分子フェノール性化合物中の水酸基の水素原子を、アルコキシアルキル基、環式エーテル基、ビニルオキシアルキル基またはt-アルコキシカルボニルアルキル基で置換した化合物であるが、その例としては、下記式(1)～(5)で表されるフェノール性化合物中の水酸基の水素原子の一部を、アルコキシアルキル基、環式エーテル基、ビニルオキシアルキル基およびt-アルコキシカルボニルアルキル基から選ばれる1種以上の基で置換した化合物を挙げることができる。

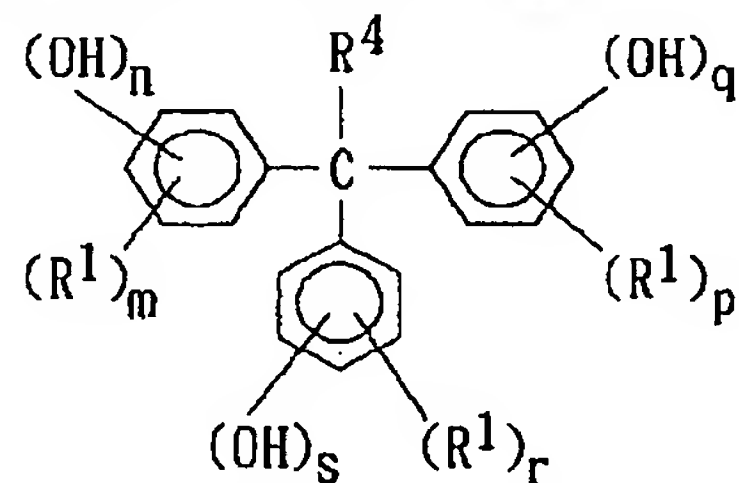


〔式(2)において、R¹は式(1)のR¹と同じ基を示し、Aは単結合、-S-基、-O-基、-CO-基、-COO-基、-SO-基、-SO₂-基、-C(R²)(R³)-基または

【化3】



基(但し、kは0～4の整数である。)を示し、R²およ



〔式(3)において、R¹は式(1)のR¹と同じ基を示し、R⁴は式(2)のR²と同じ基を示し、m、n、p、q、rおよびsは0以上の整数で、m+n≤5、p+q

【0030】

【化1】



〔式(1)において、R¹は水素原子、炭素数4以下のアルキル基、フェニル基、ナフチル基または-(CH₂)_x-COOZ基を示し、複数存在するR¹は相互に同一でも異なってもよく、Zはアルコキシアルキル基、環式エーテル基、ビニルオキシアルキル基またはt-アルコキシカルボニルアルキル基を示し、複数存在するZは相互に同一でも異なってもよく、xは0～4の整数であり、mは0以上の整数であり、nは1以上の整数であり、m+n≤6の関係を満たす。〕

【0031】

【化2】

びR³は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数6以下のアルキル基、炭素数6以下のアシル基、フェニル基、ナフチル基または-(CH₂)_x-COOZ基を示し、Zおよびxは式(1)のZおよびxと同じ基を示し、m、n、pおよびqは0以上の整数で、m+n≤5、p+q≤5、n+q≥1の関係を満たす。〕

【0032】

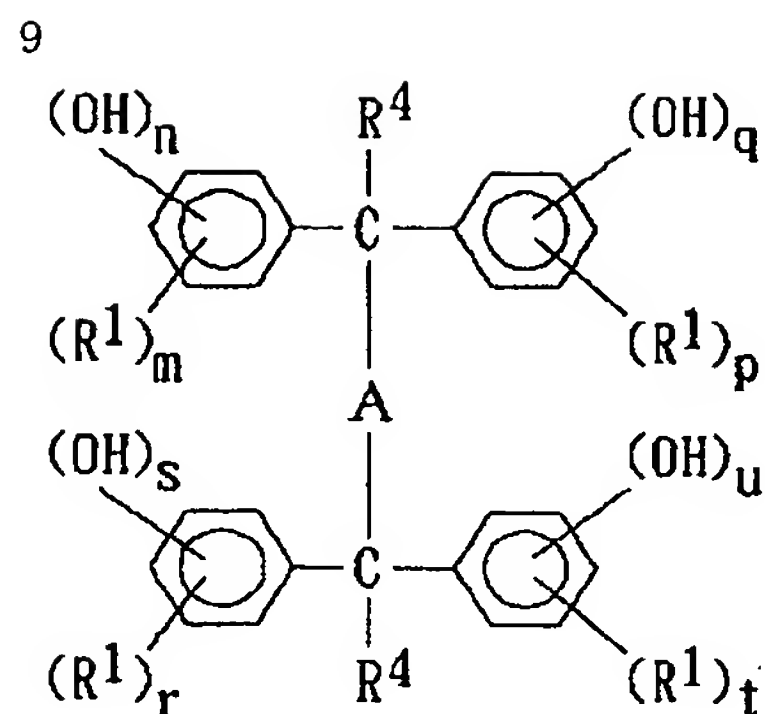
【化4】

... (3)

≤5、r+s≤5、n+q+s≥1の関係を満たす。〕

【0033】

【化5】



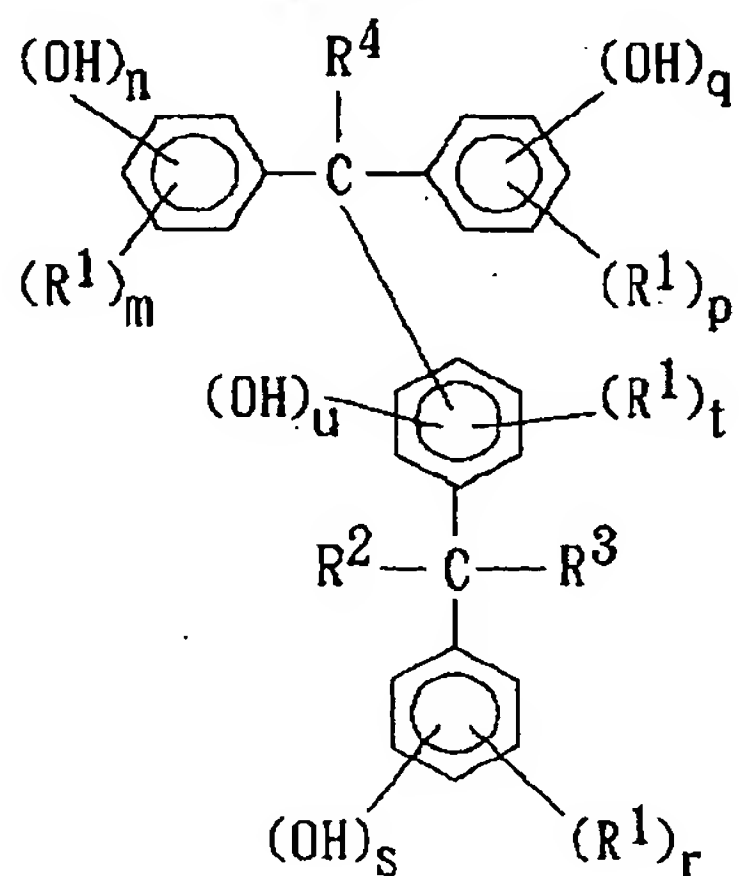
... (4)

〔式(4)において、 R^1 は式(1)の R^1 と同じ基を示し、 R^4 は式(2)の R^2 と同じ基を示すが、2個の R^4 は相互に同一でも異なってもよく、 A は式(2)の A と同じ基を示し、 m 、 n 、 p 、 q 、 r 、 s 、 t および u は0以

上の整数で、 $m+n \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $n+q+s+u \geq 1$ の関係を満たす。〕

【0034】

【化6】



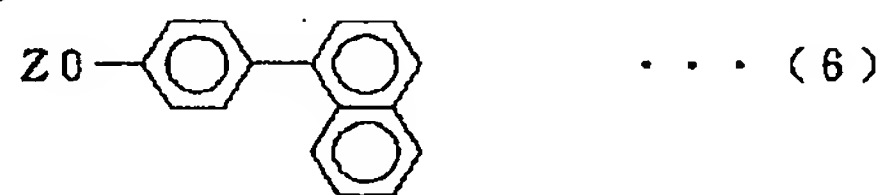
... (5)

〔式(5)において、 R^1 は式(1)の R^1 と同じ基を示し、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ式(2)の R^2 、 R^3 および式(3)の R^4 と同じ基を示し、 m 、 n 、 p 、 q 、 r 、 s 、 t および u は0以上の整数で、 $m+n \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 4$ 、 $n+q+s+u \geq 1$ の関係を満たす。〕

ル基または t -アルコキシカルボニルアルキル基を示し、複数存在する Z は相互に同一でも異なってもよい。

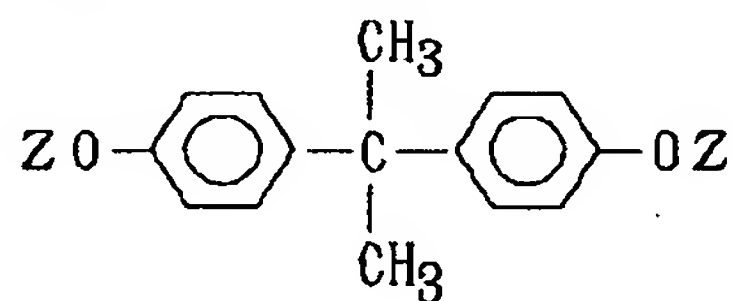
【0036】

【化7】



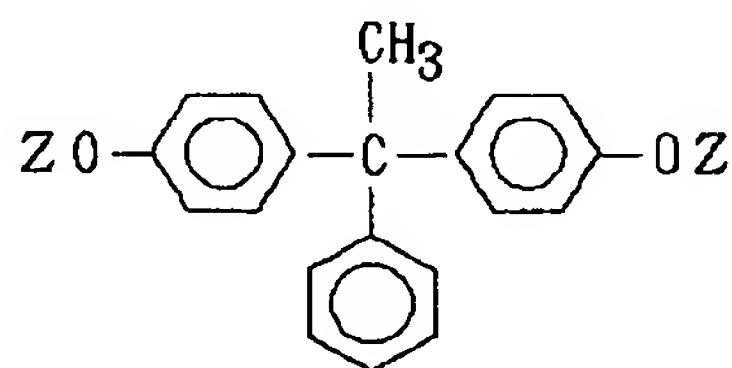
【0037】

【化8】



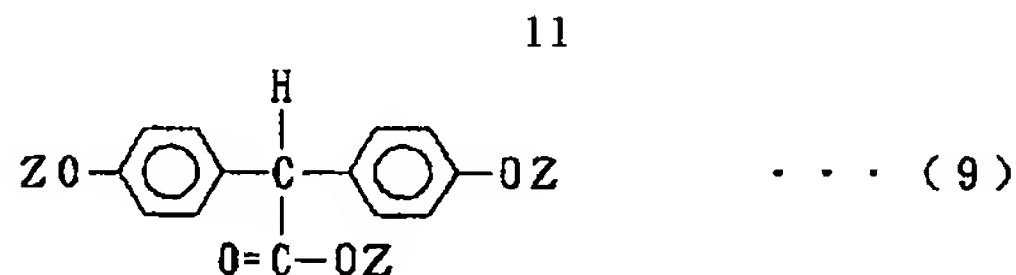
【0038】

【化9】



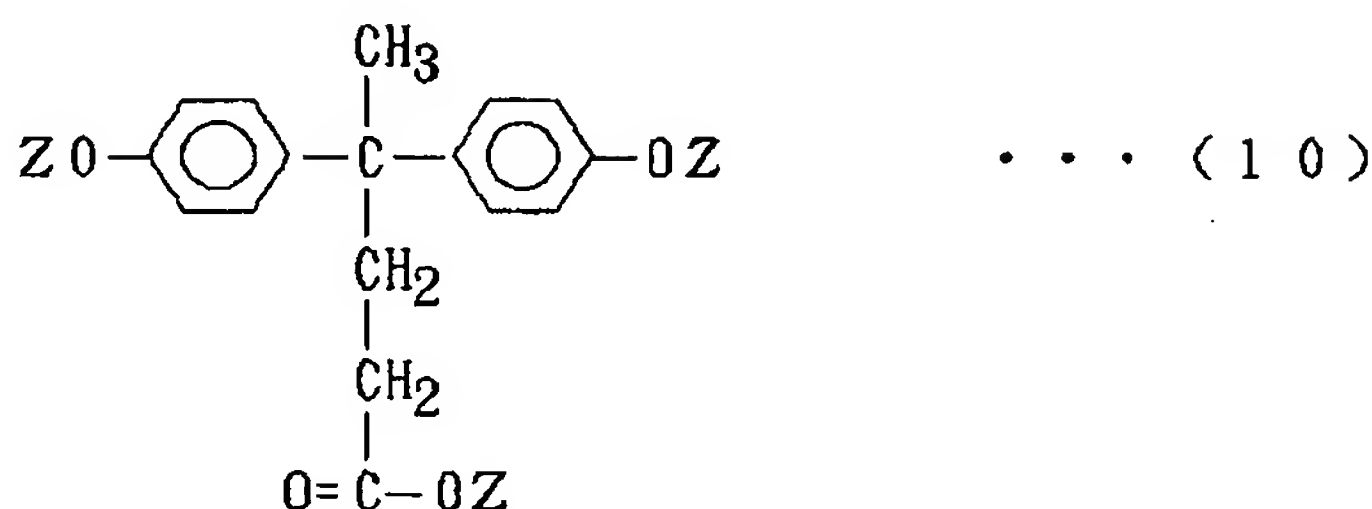
【0039】

【化10】



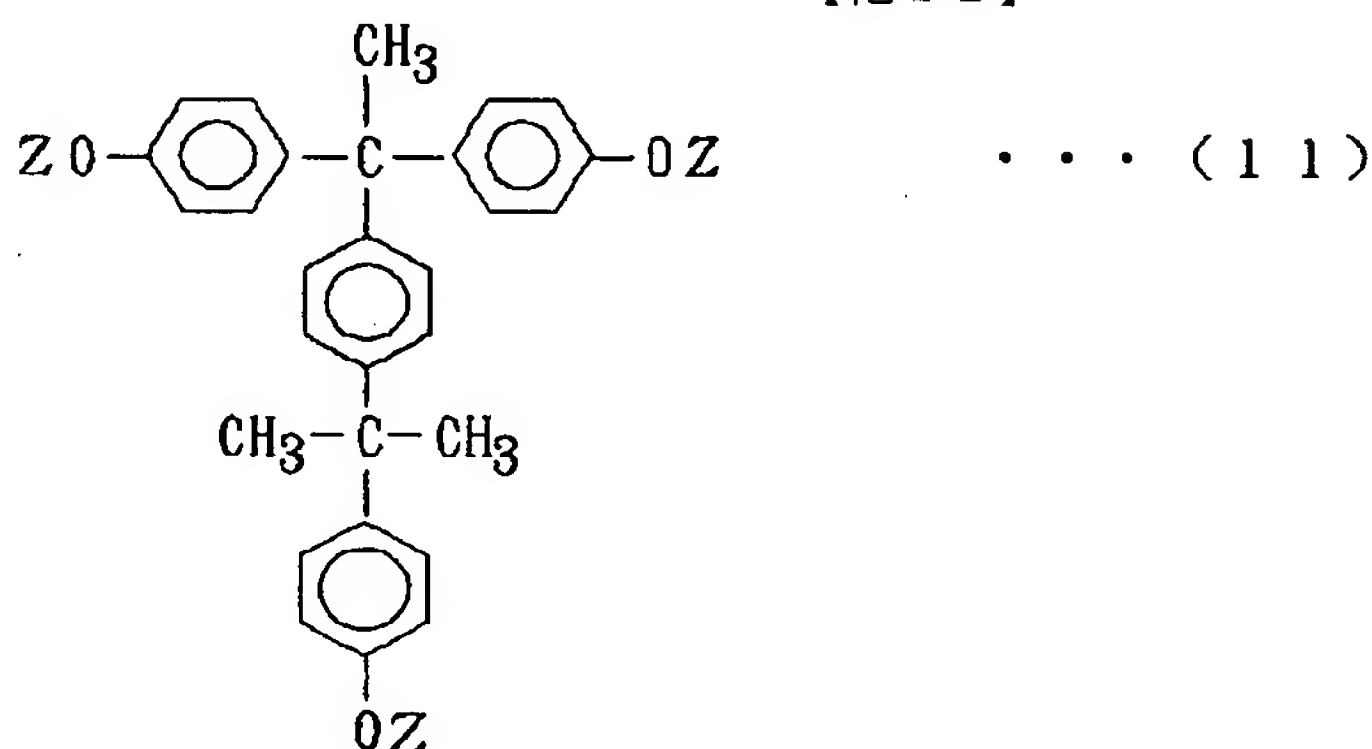
【 0 0 4 0 】

【 化 1 1 】



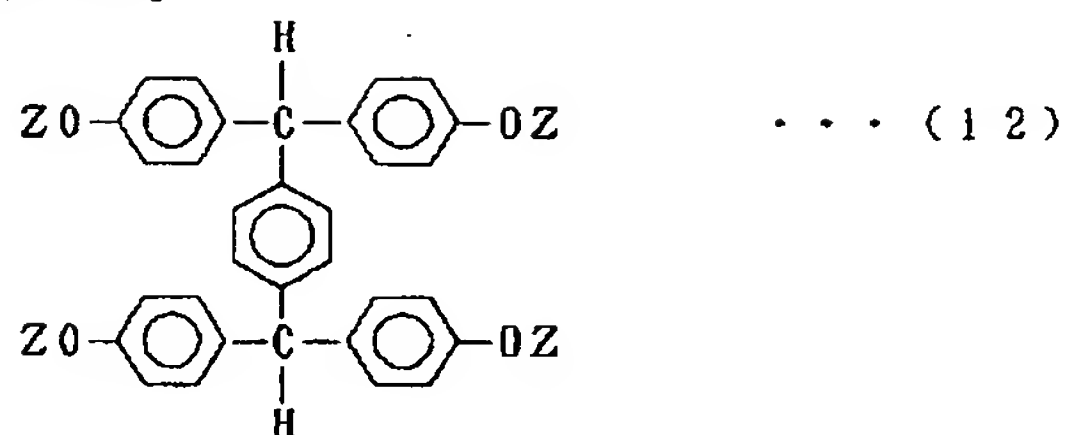
【 0 0 4 1 】

【 化 1 2 】



【 0 0 4 2 】

【 化 1 3 】



【 0 0 4 3 】 前記アルコキシアルキル基としては、例えば炭素数 2 ～ 1 0 のものを挙げることができ、好ましいアルコキシアルキル基は、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基等である。

【 0 0 4 4 】 前記環式エーテル基としては、例えば 5 ～ 8 員環のものを挙げる事ができ、好ましい環式エーテル基は、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラン基等である。

【 0 0 4 5 】 前記ビニルオキシアルキル基としては、例えば炭素数 3 ～ 1 0 のものを挙げる事ができ、好ましいビニルオキシアルキル基は、ビニルオキシメチル基、ビニルオキシエチル基、ビニルオキシプロピル基、ビニルオキシブチル基等である。

【 0 0 4 6 】 前記 t - アルコキシカルボニルアルキル基としては、例えば炭素数 6 ～ 1 0 のものを挙げる事が

でき、好ましい t - アルコキシカルボニルアルキル基は、t - ブトキシカルボニルメチル基、t - ブトキシカルボニルエチル基、t - ブトキシカルボニルプロピル基、t - ブトキシカルボニルブチル基、t - ペンチルオキシカルボニルメチル基、t - ペンチルオキシカルボニルエチル基、t - ペンチルオキシカルボニルプロピル基、t - ペンチルオキシカルボニルブチル基等である。

【 0 0 4 7 】 溶解抑止剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができ、その配合量は、酸解離性基含有樹脂 1 0 0 重量部当たり、通常、5 ～ 6 0 重量部、好ましくは 1 0 ～ 3 0 重量部である。

【 0 0 4 8 】 本発明の感放射線性樹脂組成物は、前記溶解抑止剤を含有することにより、解像度、パターン形状、現像性等が改善されたものとなる。

【 0 0 4 9 】 本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、界面活性剤、増感剤等の各種添加剤を配合することができる。前記界面活性剤は、本発明の感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレートのほか、商品名で、KP 3 4 1 (信越化学工業製)、ポリフロ-N o. 7 5, N

o. 95 (共栄社油脂化学工業製)、エフトップEF301, EF303, EF352 (新秋田化成製)、メガファックスF171, F172, F173 (大日本インキ製)、フロラードFC430, FC431 (住友スリーエム製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC-101, SC-102, SC-103, SC-104, SC-105, SC-106 (旭硝子製)等が挙げられる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂100重量部当たり、通常、2重量部以下である。

【0050】前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、本発明の感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。使用される増感剤は、前記作用、効果を奏するものである限り、特に限定されないが、その好ましい具体例を挙げると、アセトン、ベンゼン、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ビアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等がある。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂100重量部当たり、通常、30重量部以下である。

【0051】また、本発明の感放射線性樹脂組成物に染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、また接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

【0052】さらに、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等が挙げられる。

【0053】本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固形分濃度が、例えば5~50重量%、好ましくは10~40重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターで濾過することによって、組成物溶液として調製される。

【0054】前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ

プロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N, N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0055】さらに前記溶剤には、必要に応じて、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

【0056】次いで、前記組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えばシリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布し、好ましくは予備焼成を行うことによりレジスト膜を形成したのち、所定のマスクパターンを介して該レジスト膜に露光する。その際に使用される放射線としては、エキシマレーザー等の遠紫外線が好ましいが、酸発生剤の種類によっては、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を使用することもできる。放射線量等の露光条件は、組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて適宜調節する。

【0057】本発明においては、露光後、通常、30~200℃、好ましくは50~150℃で露光後焼成を行うことにより、レジスト膜の見掛けの感度を向上させることができる。

【0058】その後、現像液を用いて現像することにより、レジストパターンを得るが、ポジ型のレジストパターンを得るためには、現像液として、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブ

ロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ペリジン、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] - 7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] - 5-ノナン等のアルカリ性化合物を、通常、0. 1 ~ 10 重量%、好ましくは0. 5 ~ 5 重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。

【0059】また、前記アルカリ性水溶液には、水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水で洗浄する。

【0060】

【実施例】以下実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、レジストの特性は、下記のようにして評価した。

【0061】解像度

レジストパターンの形成後、露光部においてシリコン基板が露出し、パターンが分離している最小の線幅を解像度とした。

【0062】パターン形状

線幅0. 5 μ mのラインパターンの断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

【0063】残膜厚さ

現像後のレジスト膜の厚さを触針式膜厚計（テーカー社製 α -ステップ）を用いて測定した。

【0064】合成例 1

ポリ（ヒドロキシスチレン）（ $M_w = 5000$ ）300 g をテトラヒドロフラン1000 g に溶解したのち、トリエチルアミン130 g を添加し、攪拌下、0℃で、ジ-*t*-ブチルカーボネート100 g を添加して、6時間反応させた。反応終了後、反応溶液を水中に滴下し、析出した樹脂を、50℃に保った真空乾燥器内で一晩乾燥した。得られた樹脂を樹脂（A-1）とする。樹脂（A-1）は、NMR測定の結果、ポリ（ヒドロキシスチレン）中のフェノール性水酸基の水素原子の12%が、*t*-ブトキシカルボニル基で置換されたものであった。次いで、樹脂（A-1）100重量部をアセトン700重量部に溶解し、8000重量部の蒸留水中に滴下して精製し、析出した樹脂を、50℃に保った真空乾燥器内で一晩乾燥した。

【0065】合成例 2

ポリ（ヒドロキシスチレン）（ $M_w = 5000$ ）300 g をジメチルスルホキシド1200 g に溶解したのち、2-クロロエチルビニルエーテル40 g、水酸化カリウム21 g およびテトラブチルアンモニウムブロミド12

g を添加し、攪拌下、60℃で、48時間反応させた。反応終了後、反応溶液をヘキサンで洗浄し、樹脂100重量部当たり5000重量部の2重量%酢酸水溶液中に滴下し、析出した樹脂を、50℃に保った真空乾燥器内で一晩乾燥した。得られた樹脂を樹脂（A-2）とする。樹脂（A-2）は、NMR測定の結果、ポリ（ヒドロキシスチレン）中のフェノール性水酸基の水素原子の9%が、2-ビニルオキシエチル基で置換されたものであった。

【0066】合成例 3

ビスフェノールA 228 g をアセトン800 g に溶解したのち、*t*-ブチルプロモ酢酸430 g、炭酸カリウム300 g およびヨウ化カリウム30 g を添加し、還流下で、7時間反応させた。反応終了後、反応溶液をビスフェノールA 100重量部当たり5000重量部の2重量%酢酸水溶液中に滴下し、析出した化合物を、50℃に保った真空乾燥器内で一晩乾燥した。得られた化合物は、NMR測定の結果、ビスフェノールA中のフェノール性水酸基の水素原子の100%が、*t*-ブトキシカルボニルメチル基で置換されたもの（前記式（7）で、Zが*t*-ブトキシカルボニルメチル基であるもの）であった。この化合物を溶解抑止剤（B-1）とする。

【0067】合成例 4

ビス（4-ヒドロキシフェニル）酢酸244 g をテトラヒドロフラン800 g に溶解したのち、*p*-トルエンスルホン酸1 g を添加し、攪拌下、0℃で、ジヒドロピラン300 g を滴下して、6時間反応させた。反応終了後、反応溶液をトリエチルアミンで中和し、蒸発器で溶媒を留去し、トルエンに再溶解させ、不溶分を濾別したのち、ヘキサンを添加した。析出した化合物を、50℃に保った真空乾燥器内で一晩乾燥した。得られた化合物は、NMR測定の結果、ビス（4-ヒドロキシフェニル）酢酸中のカルボキシル基およびフェノール性水酸基の水素原子の100%が、テトラヒドロピランニル基で置換されたもの（前記式（9）で、Zがテトラヒドロピランニル基であるもの）であった。この化合物を溶解抑止剤（B-2）とする。

【0068】合成例 5

1-フェニル-1, 1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）エタン176 g をジメチルスルホキシド800 g に溶解したのち、2-クロロエチルビニルエーテル215 g、水酸化カリウム100 g およびテトラブチルアンモニウムブロミド30 g を添加し、攪拌下、60℃で、48時間反応させた。反応終了後、反応溶液をヘキサンで洗浄し、1-フェニル-1, 1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）エタン100重量部当たり5000重量部の2重量%酢酸水溶液中に滴下し、析出した化合物を、50℃に保った真空乾燥器内で一晩乾燥した。得られた化合物は、NMR測定の結果、1-フェニル-1, 1-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）エタン中のフェノール

ル性水酸基の水素原子の 1 0 0 % が、ビニルオキシエチル基で置換されたもの（前記式（8）で、Z がビニルオキシエチル基であるもの）であった。この化合物を溶解抑止剤（B - 3）とする。

【0069】実施例 1 ~ 6

表 1 に示す各樹脂 1 0 0 重量部、表 1 に示す各溶解抑止剤 2 5 重量部およびトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 4 重量部を、3 - メトキシプロピオン酸メチル 4 0 0 重量部に溶解したのち、孔径 0 . 2 μ m のメンブレンフィルターで濾過して、組成物溶液を調製した。この組成物溶液を、予備焼成後の膜厚が 1 μ m となる回転数で、シリコンウエハー上に回転塗布し、1 0 0 °C で予備焼成して、膜厚 1 μ m のレジスト膜を形成した。このレジスト膜にマスクパターンを密着させ、ニコン（株）製 KrF エキシマレーザーステッパーを用い、エキシマレーザを線幅 0 . 5 μ m のレジストパ

ターンがマスクの寸法どおりに形成される露光量で露光したのち、1 0 0 °C で 2 分間、露光後焼成を行った。次いで、2 . 3 8 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、2 5 °C で 1 分間現像したのち、純水で 3 0 秒間洗浄して、レジストパターンを得た。得られた各レジストの評価結果を表 1 に示す。

【0070】比較例 1 ~ 3

比較例 1 および比較例 2 では、溶解抑止剤を添加しない以外はそれぞれ実施例 1 および実施例 2 と同様にして、また比較例 3 では、樹脂としてポリ（ヒドロキシスチレン）（Mw = 5 0 0 0）を使用した以外は実施例 1 と同様にして、各レジストの評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0071】

【表 1】

表 1

| | 樹 脂 | 溶 解 抑 止 剤 | 解像度 (μ m) | パターン 形状 | 残膜厚さ (μ m) |
|-------|---------|--------------|-------------------|------------|--------------------|
| 実施例 1 | A - 1 | B - 1 | 0 . 3 0 | 矩形 | 0 . 9 8 |
| 実施例 2 | A - 2 | B - 1 | 0 . 3 0 | 矩形 | 0 . 9 9 |
| 実施例 3 | A - 1 | B - 2 | 0 . 3 0 | 矩形 | 0 . 9 9 |
| 実施例 4 | A - 2 | B - 2 | 0 . 3 0 | 矩形 | 0 . 9 9 |
| 実施例 5 | A - 1 | B - 3 | 0 . 3 0 | 矩形 | 0 . 9 8 |
| 実施例 6 | A - 2 | B - 3 | 0 . 3 0 | 矩形 | 0 . 9 8 |
| 比較例 1 | A - 1 | な し | 0 . 4 0 | (* 2) | 0 . 7 4 |
| 比較例 2 | A - 2 | な し | 0 . 4 0 | (* 2) | 0 . 6 1 |
| 比較例 3 | (* 1) | B - 1 | 0 . 5 0 | (* 2) | 0 . 3 2 |

(* 1) ポリ（ヒドロキシスチレン）。

(* 2) 角がとれて丸みを帯びている。

【0072】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、解像度、パターン形状とその安定性、現像性等に優れている。しかも、本発明の感放射線性樹脂組成物は、特にエキシマレーザ等の遠紫外線を含む各種放射線に対応で

きるものである。したがって、本発明の感放射線樹脂組成物は、特に、今後さらに微細化が進行するとみられる半導体デバイス製造用レジストとして、極めて有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成 5 年 8 月 3 1 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】③ジアゾケトン化合物

1, 3 - ジケトン - 2 - ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノ化合物、ジアゾナフトキノ化合物等。好ましいジアゾケトン化合物は、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4

ースルホニルクロリド、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-ースルホン酸エステル、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-ースルホン酸エステル等である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正内容】

【0058】その後、現像液を用いて現像することにより、レジストパターンを得るが、ポジ型のレジストパターンを得るためには、現像液として、例えば水酸化ナト

リウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ペリジン、1, 8-ジアザビシクロ-[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4, 3, 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物を、通常、0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 辻 昭

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内